

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-4583

⑪ Int. Cl.

H 01 F 10/28
C 30 B 29/28

識別記号

庁内整理番号

7354-5E
6542-4G

⑭ 公告 昭和60年(1985)2月5日

発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 磁気層をもつ単結晶ガーネット基板を有する磁気デバイス

⑯ 特 願 昭55-93761

⑰ 公 開 昭56-32704

⑱ 出 願 昭55(1980)7月9日

⑲ 昭56(1981)4月2日

優先権主張 ⑳ 1979年7月12日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P2928176.3

㉓ 1980年3月7日㉔ 西ドイツ(DE)㉕ P3008706.0

⑳ 発 明 者 デイテル・マタイカ ドイツ連邦共和国2081エルラーベック・セーローゼンシュ
トラーセ16㉑ 発 明 者 ロルフ・ロウリエン ドイツ連邦共和国2000ハンブルグ54アイデルシュテット
ー・ドルフシュトラッセ17ベー㉒ 出 願 人 エス・ベー・フィリッ
プス・フルーイランベ
ンフアブリケン
オランダ国アインドーフエン・エマシッゲル29

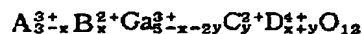
㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

審 査 官 中 村 修 身

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ガーネット物質の単結晶磁気層をもつ単結晶
希土類金属のガリウムガーネット基板を有する磁
気デバイスにおいて、基板が組成式(式中のAはガドリニウムおよび/またはサマリ
ウムおよび/またはネオジウムおよび/またはイト
リウム、Bはカルシウムおよび/またはストロン
チウム、Cはマグネシウム、Dはジルコニウムお
よび/またはすずを示し、 $0 < x \leq 0.7$ 、 $0 < y$
 ≤ 0.7 および $x + y \leq 0.8$)で表されることを特徴
とする磁気層をもつ単結晶ガーネット基板を有す
る磁気デバイス。2 x および y が $0.1 \leq x$ 、 $y \leq 0.4$ であり、かつ
 $0.5 \leq x + y \leq 0.7$ で表される特許請求の範囲第1
項記載の磁気デバイス。

3 基板が組成式、

で表される特許請求の範囲第1項または第2項記
載の磁気デバイス。

4 基板が組成式

で表される特許請求の範囲第1項または第2項記
載の磁気デバイス。5 希土類金属のガリウムガーネットを基礎とし
た単結晶において、組成式が(式中のAはガドリニウムおよび/またはサマリ
ウムおよび/またはネオジウムおよび/またはイト
リウム、Bはカルシウムおよび/またはストロン
チウム、Cはマグネシウム、Dはジルコニウムお
よび/またはすずを示し、 $0 < x \leq 0.7$ 、 $0 < y \leq$
 0.7 および $x + y \leq 0.8$)で表されることを特徴と
する希土類金属のガリウムガーネットを基礎とし
た単結晶。

発明の詳細な説明

本発明はガーネット物質の単結晶磁気層をもつ
単結晶希土類金属のガリウムガーネット基板を有
する磁気デバイスに関するものである。一般式 $A_{2-x}^{3+}B_x^{2+}O_{12}$ に相当する組成を有する単

結晶ガーネット、特に1.230nm~1.250nmの格子定数 α_0 を有するガリウムガーネットは、例えば磁気バブルデバイスの磁気記憶層（円筒状移動磁区を使用する情報記憶の一種）に対して厚さ0.8nmの基板として使用するのが好ましい（参照、IEEE Transactions Mag-7 (1971) 404頁）。

厚さ数 μm 、例えば5 μm の磁気ガーネット薄層（記憶物質）は、液相またはガス相エピタキシャル法による既知の方法で前記基板結晶上に生長する。このようなガーネット層は、基板およびエ

ピタキシャル層が殆んど同一の結晶学的格子定数を有する場合にのみ、適切な基板上に生長することができる。

熱磁気記憶法による情報記憶に対して、記憶した情報を読み出す磁気光学ファラデー効果を用いる。（参照、J. Appl. phys. 40 (1969) 1429~1435頁）一方、ファラデー回転を必ず増加させる記憶物質に十分な量のビスマス（ビスマス）を混入する場合、ガドリニウム-鉄ガーネット層が好ましい記憶物質のQ-因子をかなり増加させることができる（ドイ

ツ連邦共和国公開特許第2349348号公報）。ビスマスの混入は磁気層の格子定数を増加させるので、釣合った格子定数 α_0 （約1.249nm）の基板をこの場合には使用する必要がある。

このためにネオジム-ガリウムガーネット（Nd₃Ga₅O₁₂）（ $\alpha_0=1.250nm$ （または関連した混合結晶が使用された（ドイツ連邦共和国公開特許第2434251号公報））。

この種の単結晶は通常、例えば「固体コミュニケーション」2（1964）229~231頁に記載された方法によりメルトから長い棒状に生長する。次いで前記非磁気ガーネット棒から所望の厚さのディスクを切り、磁気ガーネット層の析出のための基板を用意する。磁気ガーネット層の製造は、例えばダブリュ・トルクスドルフによる研究、IEEE Trans. magn. MAG-11 (1975) 1074頁に記載されている。

基板および層の格子定数が釣合うには、生長した磁気層のひずみ割れ目を避け磁気的性質を調整することが共に必要である。適当な希土類ガリウムガーネット（SE₃Ga₅O₁₂；SE=Y、Gd、Sm、Nd）を選択することにより、格子定数を大体合わせることができたが、実際には不十分であった。

ドイツ連邦共和国公開特許第2434251号公報には一般式



5（式中A=Gd、SmまたはNd、B=Ca、SrまたはMg、C=ZrまたはSn）で表される希土類金属-Gaガーネットを基礎とした基板結晶を開示し、ここで異種のイオンでガーネット格子のカチオンを部分置換して格子定数をさらに入念に合わせようとしている。Ca²⁺またはSr²⁺またはMg²⁺イオンは十二面体格子位置の希土類金属イオンと置換し、Zr⁴⁺またはSn⁴⁺イオンはガーネット格子の十二面体位置のガリウムイオンと置換する。その結果、格子定数を1.236nm~1.257nmに変えることができる。これら既知の組成物の欠点は、約2mm h⁻¹の十分な生長率で直径22mmまで結晶を生長させることが難しいことにある。

大きすぎる引出率で上記タイプの組成物のメルトから結晶を引出す場合、融点を引下げそのために結晶の局部生長率を増加させる生長面の先端に不純物を溜めることができる。結晶は平均組成で生長せずひずみや転位形成の傾向がある。

この点に関し次に説明する。

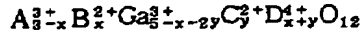
基板として前記混合単結晶を技術的に使用するには、組成物を生長させる間、生長の開始時と終了時との間に結晶の格子定数 α_0 を殆んど等しくする必要があり、偏差 $\Delta\alpha_0$ が $2.10^{-4}nm$ 以下でなければならない。これは結晶とメルトとの間の分布係数K_{eff}が1または殆んど1である場合にのみ達成される。

分布係数の決定はX線蛍光分析によつて結晶組成を決定して行う。K_{eff}値は結晶の各成分濃度対メルトの各成分濃度の比から出される。

本発明の目的は基板表面に析出する磁気光学ビスマス置換希土類鉄ガーネット層の格子定数に実質的に釣合った格子定数を有する希土類ガリウムガーネット物質の基板結晶を提供することにある。

本発明は、Ca²⁺またはSr²⁺のような適当なアルカリ土類金属イオンによる希土類金属イオンの第1の部分と、Mg²⁺のような二価元素の適当なイオンと同時にZr⁴⁺またはSn⁴⁺のような四価元素の適当なイオンを使用したガリウムイオンの第2の部分とのカップルした置換による希土類金属ガ

リウムガーネットにおいて、所望の結晶の性質を達成できるという認識に基づいている。従つて本発明の磁気デバイスは基板が組成式



(式中のAはガドリニウムおよび／またはサマリウムおよび／またはネオジムおよび／またはイトリウム、Bはカルシウムおよび／またはストロンチウム、Cはマグネシウム、Dはジルコニウムおよび／またはズルコニウムを示し、 $0 < x \leq 0.7$ 、 $0 < y \leq 0.7$ および $x + y \leq 0.8$)で表されることを特徴とする。

本発明の希土類ガリウムガーネット物質を表す式において、 $x + y$ の値は0.8以下であるが、0.8よりも大きい値を選ぶ場合、この基板の格子定数はビスマス置換希土類鉄ガーネット層の格子定数よりもはるかに大きくなり、層におけるひずみおよび／または割れの原因になる。さらに本発明は、ガドリニウムガリウムガーネットにおいて Mg^{2+} および Zr^{2+} および／または Sn^{2+} イオンに加えて Ga^{3+} イオンおよび／または Sr^{2+} イオンの混入によつて殆んど1の分布係数は同じままで格子定数を変えることができるという認識に基づいている。

従つて、本発明はまた実質的に1に等しい分布係数 K_{eff} を与える。これは式中B、CおよびDによつて示され、 x はゼロではなく y もゼロではなく、 $0 < x$ および $0 < y$ である対になつたイオン置換がある場合にのみ可能である。さらに、実質的に1に等しい K_{eff} 値を達成するためには、それぞれBおよびCを示す置換イオンの量の間で大きすぎる不均衡が存在すべきではない。このため、パラメーター x および y 両者の上限は0.7に等しい。

好ましくは x および y が $0.1 \leq x$ 、 $y \leq 0.4$ および $0.5 \leq x + y \leq 0.7$ である。1または1に極めて近い分布係数は $x + y$ の値が0.1~0.7の範囲にあり、 x の値が $0.1 \leq x \leq 0.7$ および y の値が $0 < y \leq 0.4$ である場合に容易に達成される。

本発明によれば大量生産に特に有効である利点をもつ。好ましくは、例えば可能な最大規模を有するディスプレイを製造することができ、これは基板結晶が可能な最大直径を有し殆んどひずみがない場合にのみ達成することができる。さらに、

経済的理由から結晶の生長率を増加させることは重要であり、また、殆んど1の分布係数で生長する間に1.2497nmの好ましい格子定数 a_0 を有する結晶を与えることは重要な利点であり、生長するビスマス含有の希土類金属鉄ガーネット層に対する基板の適応を確実にする。

以下、本発明を実施例につき詳細に説明する。

第1図は、メルトのCaおよびMgの各含量の関数として0.5式単位のメルトにおいて、一定のZr含量で生長した本発明の一連の混合結晶の格子定数を示すグラフである。

第2図は、メルトのCaおよびMgの各含量の関数として0.65式単位のメルトにおいて、一定のZr含量で生長した本発明の一連の混合結晶の格子定数を示すグラフである。

第1図では、0.5式単位のメルトにおいて一定のZr含量で生長した本発明の単結晶の円柱状部分について×印はその始まり(結晶重量150g)の格子定数、○印はその終り(結晶重量450g)の格子定数、およびメルトのCaおよびMgの各含量(出発物質の全重量800g)を示す。約0.4式単位のCa含量と約0.1式単位のMg含量のメルト組成では、測定精度内で格子定数の変化は見られない。このメルト組成では、格子定数の分布係数の影響は相殺される。

第2図では、0.65式単位のメルトにおいて一定のZr含量で生長した本発明の単結晶の円柱状部分について、×印はその始まり(結晶重量150g)の格子定数、○印はその終り(結晶重量450g)の格子定数、およびメルトのCaおよびMgの各含量(出発物質の全重量800g)を示す。約0.35式単位のCa含量と約0.30式単位のMg含量にて、混合結晶系が最適メルト組成にあると考えられる。

次にこれらの基板結晶の生長について述べる。

$Gd_{0.4}Ca_{0.4}Ga_{4.1}Mg_{0.5}Zr_{0.85}O_{12}$ の混合結晶の生長について、

出発物質(Gd_2O_3 1947.11g、 Ca_2O_3 1587.65g、 CaO 92.68g、 MgO 41.63gおよび ZrO_2 330.93g全量4000g)を混合し、円柱状に圧縮して1500℃にて酸素雰囲気中で焼結した。

次いで焼結体を、密封した結晶引出装置で約1800℃にて、誘導加熱したイリジウムるつぽに融解する。50% N_2 と50% CO_2 から成る混合ガスを装

置に通す。ガドリニウム-ガリウムガーネットの円柱状単結晶棒が種結晶として働く。引出工程はツオクラスキー法 (Czochralskimethod) による既知の方法で行う。生長率は 5.0mmh^{-1} であり、回転速度は約 40Umin^{-1} である。生長した結晶の最大長さは 130mm であり最大直径は 77mm である。格子定数 a_0 は 1.249nm であり、生長の始まりと生長の終わりとの間の格子定数に対する偏差値 Δa_0 は 1.10^{-4}nm 以下であつた。

上に述べたと同様の方法で、

$\text{Gd}_{2.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ga}_{4.35}\text{Mg}_{0.15}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 混合結晶と $\text{Gd}_{2.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ga}_{4.05}\text{Mg}_{0.3}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{12}$ 混合結晶を生長させた。これらの格子定数はそれぞれ 1.247nm および 1.250nm であり、これらの場合の生長の始まりと生長の終わりとの間の格子定数に対する偏差値 Δa_0 は 1.10^{-4}nm 以下であつた。

上に述べた方法で希土類金属イオンの一部をカルシウムイオンで置換し、ガリウムイオンの一部をマグネシウムおよびジルコニウムイオンで置換した。しかし、極めて類似したイオン半径に基づいて、他のアルカリ土類金属イオン、例えばストロンチウム Sr^{2+} をカルシウムイオンの代わりに置換し、すず Sn^{4+} をジルコニウムイオンの代わりに置換することができる。上の混合結晶に加わつた元素のイオン半径を以下に述べる。希土類金属イオン (イオン半径はカッコ内に示した) の Gd^{3+} (0.106nm)、 Sm^{3+} (0.109nm)、 Nd^{3+} (0.112nm) および Y^{3+} (0.102nm) を一部、 Ca^{2+} (0.112nm) または Sr^{2+} (0.125nm) で置換した。八面体位置のガリウムイオン Ga^{3+} (0.062nm) を一部、 Mg^{2+} (0.072nm) および Zr^{4+} (0.075nm) または Sn^{4+} (0.069nm) で置換した。

全生長結晶は光学的に透明であつた。結晶の完成は分極ミクロスコープおよびシュリーレン法によつて調べた。転位および介在物を $5.10^{-2}/\text{cm}$ 以下で確認した。

これらの単結晶は特に、ディスプレイ用の磁気

光学情報記憶デバイスに対しエピタキシャル磁気ガーネット層の基板として適当である。

磁気層の析出に対し、上の組成の非磁気基板単結晶ディスクを既知の方法による液状溶液に浸す (参照 Appl. Phys. Lett. 19 (1971)、486~488頁、および Journal of Cryst. Growth 17 (1972)、322~328頁)、ここで例えば約 $5\mu\text{m}$ 厚さの組成 $(\text{Gd}, \text{Bi})_2(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ のガーネット層の液相エピタキシャル法により生長させる。

書込み情報ビットに対しては、磁気層にレーザー光を走査させる。ガーネット層を加熱させた結果、磁化方向は垂直な外部磁場の作用で局部的に切換えられる。情報状態を読出すには、磁気光学フアラデー効果を使用する。またこの効果を光学ディスプレイ系に役立たせることができる。例えば、投与形のガーネットディスプレイが知られており (参照 IEEE Transactions MAC - 7 (1971) 370~373頁)、ここでは、映像コントラストを増加させるために、例えば1式単位につき10個の希土類金属イオンをビスマスによつて置換させるが、これはすでに述べた問題を含み増加した格子定数を有する基板を必要とする。

大きい基板ディスクの長所は1個のディスクにつき記憶場所の数が増加することである。応用として例えばレプログラフィー装置について、1記憶マトリックスに対し 256×128 ビットの記憶容量を必要とする。これは基板ディスクが 48mm 以上の直径を有する場合にのみ実現できる。

図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明実施例による混合結晶の格子定数とメルトのCaおよびMg含量との関係を示すグラフである。図において縦軸は格子定数、横軸はCaおよびMg含量を示す。メルトのCaおよびMg含量の関係として第1図は0.5式単位の場合であり、第2図は0.65式単位の場合である。○印は単結晶の円柱部分の始まり、×印は同じく終わりを示す。

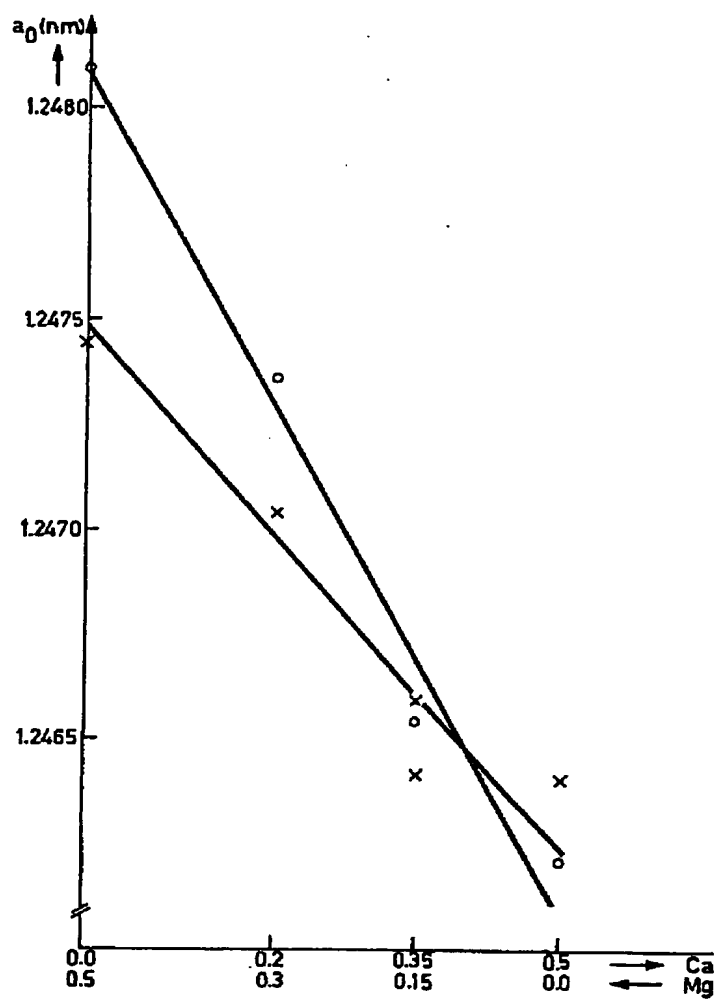


FIG.1

